

**METHOD FOR REFINING SILICON AND APPARATUS THEREFOR**

**Patent number:** JP2000247623

**Publication date:** 2000-09-12

**Inventor:** HANAZAWA KAZUHIRO; KATO YOSHIHIDE; NAGASE AKIHIRO; MATSUO KENICHIRO

**Applicant:** KAWASAKI STEEL CORP

**Classification:**

- **international:** C01B33/037

- **european:**

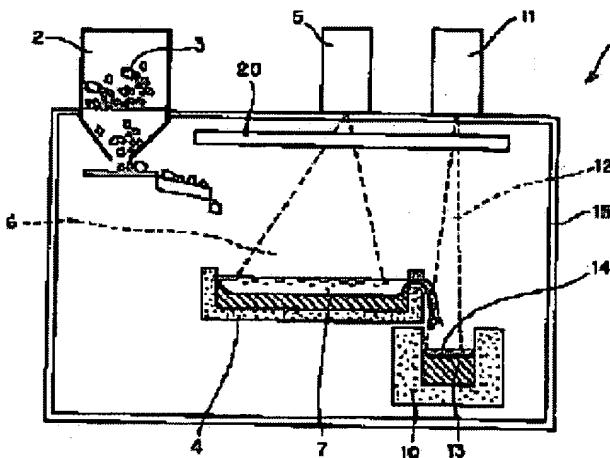
**Application number:** JP19990045960 19990224

**Priority number(s):**

**Abstract of JP2000247623**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the contamination by the drops of vapor depositions and to stably and easily obtain high-purity silicon by fixing a graphite vapor deposition plate larger than a silicon molten metal surface area so as to provide a covering above a vessel and subjecting the silicon to electron beam dissolution while adhering and holding the vapor deposition matter on this vapor deposition plate.

**SOLUTION:** The raw material silicon 3 supplied from a raw material supply device 2 of an electron beam dissolution apparatus 1 is dissolved, vaporized and refined by using the electron beam 6 from an electron gun 5 in a water-cooled copper hearth 4 disposed in a furnace casing 15. The overflowing molten silicon 7 is then semicontinuously supplied into a water cooled copper crucible 10 and while the silicon is irradiated with the electron beam 12 from the electron gun 11 above the crucible, an ingot 13 is unidirectionally solidified. The vapor deposition plate 20 made of graphite formed by using a graphite plate of  $\geq 1.74 \text{ g/cm}^3$  bulk density and 10 mm in thickness is disposed above the water-cooled copper hearth 4 and the water cooled copper crucible 10 in the form of covering the silicon melt in both thereof. The vapor deposition matter is adhered and held on this plate, by which the contamination by the fall of the vapor deposition matter is prevented.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51)Int.Cl.  
C 01 B 33/037

識別記号

F I  
C 01 B 33/037テ-マ-ト(参考)  
4 G 0 7 2

## 審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平11-45960  
 (22)出願日 平成11年2月24日(1999.2.24)

(71)出願人 000001258  
 川崎製鉄株式会社  
 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28  
 号  
 (72)発明者 花澤 和浩  
 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地な  
 し) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内  
 (72)発明者 加藤 嘉英  
 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地な  
 し) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内  
 (74)代理人 100079175  
 弁理士 小杉 佳男 (外1名)

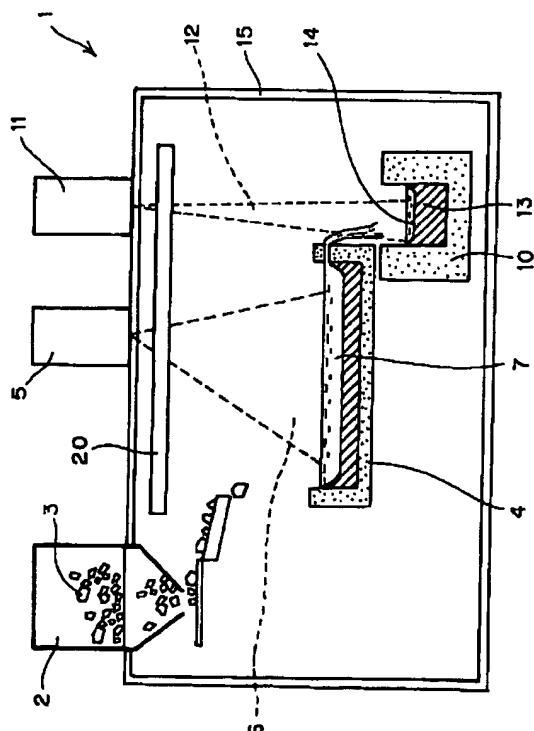
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】シリコンの精製方法および装置

## (57)【要約】

【課題】シリコンを電子ビーム溶解するに当たり、蒸着物の落下による汚染を防止し、安定的かつ容易に高純度な太陽電池用シリコンを得る。

【解決手段】シリコンを加熱溶解する容器の溶湯表面積より大きい面積を有し、嵩密度 $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上 の黒鉛からなる黒鉛製蒸着板を容器の上方を覆って固定し、この蒸着板に蒸着物を付着させつつ電子ビーム溶解する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコンを電子ビーム溶解するに当たり、シリコンを加熱溶解する保持容器の溶湯表面積より大きい黒鉛製蒸着板を容器の上方を覆って固定し、該蒸着板に蒸着物を付着保持させつつ電子ビーム溶解することを特徴とするシリコンの精製方法。

【請求項2】前記黒鉛製蒸着板が嵩密度 $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛からなることを特徴とする請求項1記載のシリコンの精製方法。

【請求項3】シリコンを電子ビーム溶解するシリコン精製装置において、シリコンを加熱溶解する保持容器の溶湯表面積よりきい大きい黒鉛製蒸着板を容器の上方を覆って配設固定したことを特徴とするシリコンの精製装置。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンの精製に関し、とりわけ電子ビーム溶解時の不純物除去効果を高め、高純度のシリコンが得られるように工夫されたシリコンの精製方法および装置に関する。

### 【0002】

【従来の技術】近年エネルギー源の多様化の要求から太陽光発電がエネルギー源として脚光を浴び、低価格発電装置の実用化に向け研究開発が盛んに行われている。このような状況の中で、太陽電池用原料としてシリコンは最も汎用されやすい材料であり、しかも、動力用電力供給に使われる材料としてシリコンが最も重要視されている。

【0003】太陽電池用原料として用いられるシリコンの純度は、99.9999% (6N) 以上が必要とされている。従来、市販のシリコン(純度99.5%)から上記高純度シリコンを製造するには、Al、Fe、Ti等の金属不純物元素について固液分配係数の小さいことを利用した一方向凝固精製により除去し、Bについては $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ あるいは $\text{O}_2$ を添加したArプラズマ溶解により除去する技術が提案されている。

【0004】一方、最近、電子ビーム溶解により市販のシリコン中のP、Ca、Al、C、Bの同時除去が可能であることが報告されており、(ISIJ International, vol. 32 (1992). No. 5 p 635-642)、上記製造工程の簡略化、および効率化が期待されている。電子ビーム溶解法では、りん、カルシウム、アルミニウム等の不純物を多量含有する蒸発シリコンが炉体天井部に多量蒸着するため、それらの落下混入による汚染が品質のバラツキや不純物の除去速度の低下をもたらし、大きな問題となっていた。そこで、本発明者らは特開平7-309614号公報にてステンレス薄板等を移動させながら電子ビーム溶解を行い蒸着物の落下を防ぐ技術を開示した。

【0005】しかしながら、ステンレス薄板を大型化し

た場合、炉内の圧力上昇時に時々生じる電子ビームの突発的な停止や冷却時等に蒸着物が落下することがあり、太陽電池用シリコンに要求される純度を実生産レベルで安定して得るために、蒸着物の落下防止に関する検討は十分であるとはいえたかった。

### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の現状に鑑みて、電子ビーム溶解による不純物の蒸発除去なる利点を活かしてこれを加熱源とし、更に電子ビーム溶解中の蒸着物の落下による汚染を徹底的に防止することにより、安定的かつ容易に高純度な太陽電池用シリコンを得る技術を提供することを目的とするものである。

### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記問題点を解決するために開発されたもので、蒸着物からの溶融シリコンへの汚染を防ぐことを特徴とするものである。

【0008】すなわち、本発明は、シリコンを電子ビーム溶解するに当たり、シリコンを加熱溶解する保持容器の溶湯表面積より大きい黒鉛製蒸着板を容器の上方を覆って固定し、この蒸着板に蒸着物を付着保持させつつ電子ビーム溶解することを特徴とするシリコンの精製方法である。黒鉛製蒸着板を用いるのは、蒸着物を付着保持する能力に優れているからであり、これを固定するのは蒸着物が落下するのを防止するためである。

【0009】本発明は、加熱源が清浄な電子ビームであり、雰囲気が高真空である等の電子ビーム溶解の利点を最大限に生かし、溶解中に発生する不純物を多量含有する蒸着物が再びシリコン溶湯中に落下して汚染するのを防止すれば、シリコンの高純度化を安定的かつ容易に図ることができるとの考えによって完成されたものである。

【0010】本発明者らは、上述したような蒸着板の大型化時の蒸着物の落下は、(1)電子ビーム溶解中の電子ビームの突発的な停止時等に生じる温度変化による蒸着板の変形、(2)蒸着板の材質とシリコンとの熱膨張率の大きな差等に主原因があると考え、さらにこれらに加え、(3)蒸着板の材質は蒸着板自身が高真空中で加熱されるため、ガス成分の発生による炉内の圧力変動やシリコンへの汚染のないものとする、(4)蒸着板は太陽電池用シリコンを安価に大量生産することを考慮すると、長時間・多数回使用可能であるものとする、との考えに基づき鋭意研究を行ったところ溶解容器の上方部を面積が容器の表面積以上である嵩密度 $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛製蒸着板を使用すれば上記問題を解決できることを知見した。

【0011】ここで、蒸着板は、溶解容器上方部の溶湯表面積以上の面積をカバーできるものとする。なぜならば、容器上方に不純物を多量に含有する蒸着物が天井に蒸着し、その蒸着物が溶融したシリコンに落下するた

め、シリコンへの不純物の汚染が避けられないでこれを防止するためである。

【0012】ここで、蒸着物を捕捉する蒸着板の材質は黒鉛とする。なぜならば、黒鉛は、(a) 上記温度変化による変形がほとんどない、(b) 使用温度領域での熱膨張率がシリコンとほぼ同等である、(c) 炭素は溶融シリコン中の飽和溶解量が $10 \sim 100 \text{ ppmw}$ 程度と非常に低いため溶融シリコンへの汚染がほとんどない、(d) シリコンと反応して炉体・電子銃内等の圧力低下をもたらす気体が発生することがない、(e) 高融点物質に比べて安価である、等の優れた特徴を有するためにある。

【0013】また、黒鉛製蒸着板の嵩密度は $1.7 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが望ましい。なぜならば、嵩密度が $1.7 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛を使用した場合、黒鉛自身の強度が不足し多量の蒸着物の付着時、あるいは蒸着板を再利用するための蒸着物剥離時等に黒鉛板が破損する可能性が高いためである。加えて、多量の蒸着物の付着時に蒸着物が落下することも多い。このような場合、使用黒鉛板量の増加によるコストアップ、品質のバラツキや低下を招いてしまう。黒鉛板の表面性状は低密度な多孔質の方が密着性を考慮するとよいと考えられ易いが、黒鉛とシリコン蒸着物界面の観察結果も併せて考えると、蒸着物の蒸着板への付着は微小な原子の集合により行われているため、黒鉛板の表面を鏡面研磨でもしない限り良好な付着能力が得られる。また、上述したように黒鉛板の繰り返し利用を考慮した場合、蒸着物の剥離作業も容易であり、このときの黒鉛の破壊もほとんど発生しない。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明で使用される電子ビーム溶解装置1の一例を示す概略図を図1に示す。原料供給装置2から $30 \text{ kg/h}$ の供給速度で連続的に供給された原料シリコン3を、炉体15内に設けた内寸 $1000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ 、深さ $100 \text{ mm}$ の水冷銅ハース4内で電子銃5から $600 \text{ kW}$ の電子ビーム6を加熱源として溶解、気化精製した。ついで、オーバーフローした溶融シリコン7を内寸直径 $\phi 600 \text{ mm}$ 、深さ $500 \text{ mm}$ の水冷銅ルツボ10内に半連続的に供給し、ルツボ上方に配置された電子銃11から $600 \text{ kW}$ の電子ビーム12を照射しながらインゴット13の高さが $150 \text{ mm}$ となるまで一方向凝固を行った。黒鉛製蒸着板20は嵩密度が $1.74 \text{ g/cm}^3$ 以上、厚み $10 \text{ mm}$ である黒鉛板を使用し、水冷銅ハース4、水冷銅ルツボ10の両者をカバーする形で上方に配置した。比較例として黒鉛製蒸着板に代わりステンレス蒸着板を用いた実験も行った。

【0015】以上の条件で得られたシリコンインゴット中心部における高さ方向のりん濃度をICP(Inductively Coupled Plasma)発光

分析法により分析した。分析サンプルとしては、インゴット中心部の底部から高さ方向に $10 \text{ mm}$ きざみで $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ のシリコン塊を15個切り出したものを用いた。上述の方法で得たPの分析結果を図2に示す。図中では、高さ $0 \sim 10 \text{ mm}$ のサンプルの分析結果を高さ $5 \text{ mm}$ の位置にプロットした。ここで、同様に原料シリコン、蒸着シリコン中のりん濃度の分析も行った結果、それぞれ約 $30 \text{ ppmw}$ 、約 $150 \text{ ppmw}$ であった。黒鉛製蒸着板を用いた実施例では、シリコン中のりん濃度は安定しており、溶解中の蒸着物の落下も観察されなかった。一方、比較例として示したステンレス板を蒸着板として使用した場合では、分析結果のバラツキが非常に大きく、溶解中の観察においても蒸着物の落下がみられることがわかった。溶解後の炉内観察では、黒鉛製蒸着板では板の反りも見られず、蒸着シリコンは黒鉛製蒸着板に捕捉されていた。これに対し、ステンレス板では板の反りが見られ、蒸着シリコンが落下した痕跡も観察された。また、黒鉛製蒸着物を再利用するための、蒸着シリコンの剥離作業では黒鉛の破損もなく容易に剥離することができた。ここでは、りんについて述べたがアルミニウム、カルシウム等の易揮発性不純物についても同様の傾向が見られた。

【0016】以上の結果より、本発明を用いればシリコンの高純度化が安定的かつ容易に図られることが明らかになった。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明は、シリコンを電子ビーム溶解するに当たり、蒸着物からの溶融シリコンへの汚染を防ぐようにしたからシリコンの更なる高純度化が図れ、安定的かつ容易に高純度なシリコンが得られるようになった。

#### 【図面の簡単な説明】

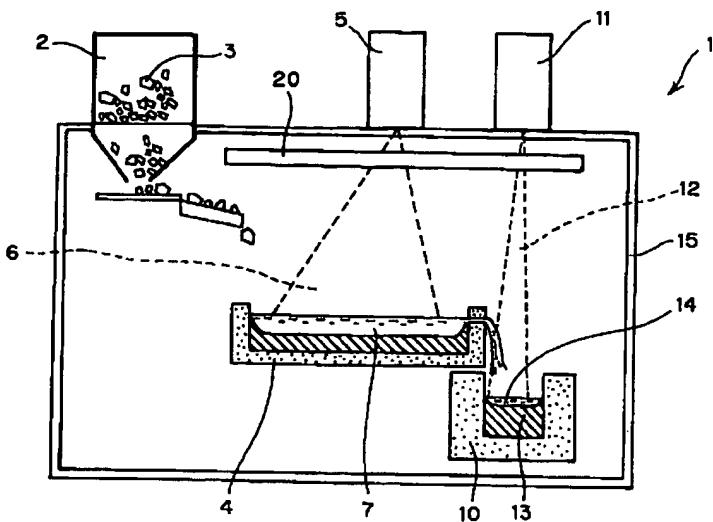
【図1】電子ビーム溶解装置の概略図である。

【図2】シリコンインゴット中のりん濃度分布を示すグラフである。

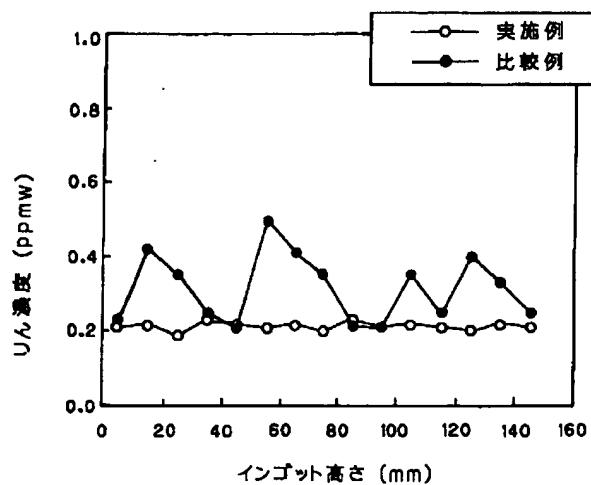
#### 【符号の説明】

- 1 電子ビーム溶解装置
- 2 原料供給装置
- 3 原料シリコン
- 4 水冷銅ハース
- 5 電子銃
- 6 電子ビーム
- 7 溶融シリコン
- 10 水冷銅ルツボ
- 11 電子銃
- 12 電子ビーム
- 13 インゴット
- 14 溶湯
- 15 炉体
- 20 黒鉛製蒸着板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 永瀬 彰博

岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)  
川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

(72)発明者 松尾 謙一郎

岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)  
川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB01 GG03 GG04 GG05  
MM08 NN02 RR30 UU02